



РЕПУБЛИКА СРБИЈА
Министарство просвете и науке



УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет

Tehničko rešenje

Autori tehničkog rešenja:

Aleksandar Jovanović¹, Jovanka Kovačina², prof. dr Aleksandar Marinković¹, prof. dr Antonije Onjia¹, prof. dr Dragan Povrenović¹, Tomislav Trišović

¹ Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

² Univerzitet u Beogradu, NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Naziv tehničkog rešenja:

Optimizacija procesa prečišćavanja otpadnih voda iz Fabrike streljačke municije Uzići

Ključne reči:

prečišćavanje otpadnih voda, unapređeni procesi oksidacije, zagađenje voda, HPK, BPK

Za koga je rešenje rađeno:

Fabrika streljačke municije, Uzići, Srbija

Godina kada je rešenje kompletirano:

2019.

Godina kada je rešenje počelo da se primenjuje i od koga:

2019., Fabrika streljačke municije, Uzići, Srbija

Oblast nauke:

Tehničko-tehnološke nauke

Naučna disciplina na koju se tehničko rešenje odnosi:

Inženjerstvo zaštite životne sredine

Oblast i naučna disciplina na koju se tehničko rešenje odnosi

Zbog sve većeg zagađenja životne sredine, pre svega voda, došlo je do globalnog interesa u oblasti prečišćavanja kako komunalnih, tako i industrijskih otpadnih voda. Nezavisno od mesta nastanka, one se moraju prečistiti ukoliko njihov kvalitet nije u skladu sa propisima. Sistemi za prečišćavanje imaju za cilj da smanje uticaj otpadnih voda na životnu sredinu i zdravlje ljudi.

Otpadne vode iz industrije međusobno se razlikuju po pitanju kvaliteta i kvantiteta zbog različitih tehnologija proizvodnje i načina upotrebe vode. Da bi se industrijska otpadna voda uspešno biološki, hemijski i mehanički obradila prolazi kroz tretmane prečišćavanja koji se sastoje od: koagulacije/flokulacije, taloženja dodatkom soli gvožđa i aluminijuma, filtracije na jednomedijumskim i dvomedijumskim filtrima, adsorpcije na granulisanom aktivnom uglju kao i primene jačih oksidacionih sredstava poznatih pod nazivom unapređeni procesi oksidacije (eng. *Advanced oxidation processes, AOPs*) koji vode oksidaciji ili mineralizaciji organskih molekula, pri atmosferskim uslovima [1]. Unapređeni procesi oksidacije predstavljaju najefikasnije metode za uklanjanje i degradaciju teško rastvornih zagađujućih materija iz otpadnih voda.

Svrha tretmana otpadnih voda je uklanjanje štetnih materija čime se postiže smanjenje stepena njene zagađenosti, a istovremeno se ostvaruje i određeni ekonomski i ekološki efekti. Sve otpadne vode iz postrojenja bez obzira na način kojim su nastale sadrže štetne materije koje mogu imati određen stepen toksičnih primesa, i kao takve se moraju prečistiti sve dok njihov kvalitet ne bude u skladu sa zakonskim propisima.

Tehničko rešenje pripada oblasti tehničko-tehnoloških nauka. U predmetnom slučaju koriste se unapređeni procesi oksidacije. Tehničko rešenje se može klasifikovati i prema međunarodnoj klasifikaciji patenata (MKP) oznakama oblasti tehnike na koju se tehničko rešenje odnosi je: **B82Y- nano-kompoziti, C09K 103/00 za upotrebu u civilnom inženjerstvu, E01C 5/22, E01C 1/02.**

Problem koji se tehničkim rešenjem rešava

Tehničko rešenje se odnosi na postupak poboljšanja i optimizacije postojećeg postrojenja i uvođenje unapređenih postupaka oksidacije radi uklanjanja neorganskih materija i perzistentnih organskih supstanci iz otpadnih voda Fabrike streljačke municije u Uzićima.

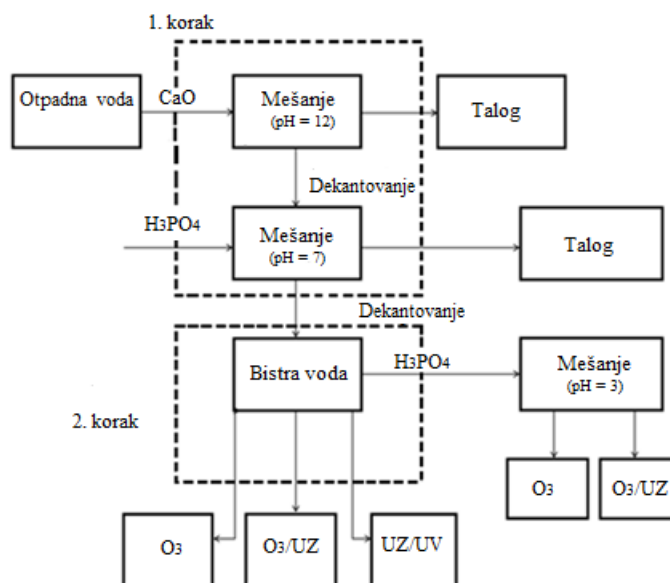
Prisutni polutanti u otpadnoj vodi mogu biti organskog i neorganskog porekla. Pored teških metala (neorganski materijal), veliki problem predstavljaju perzistentne organske materije (npr. butil glikoli). Teški metali su uklanjani primenom kalcijum oksida (CaO) i fosforne kiseline (H₃PO₄), prevođenjem teških metala u taložne oblike (hidrokside i fosfate). Ispitivan je uticaj ultrazvuka (UZ), ultravioletnog zračenja (UV), ozona (O₃) i vodonik peroksida (H₂O₂) kao i njihovo sinergetsko dejstvo, na degradaciju organskih polutanata u otpadnoj vodi. Smanjenje organskog i neorganskog zagađenja praćeno je smanjenjem HPK (hemijska potrošnja kiseonika) i BPK (biološka potrošnja kiseonika) vrednosti.

Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) kao zbirni parametar obuhvata sadržaj svih materija u otpadnim vodama koje se mogu oksidovati tj. količina kiseonika koja se potroši pri potpunoj oksidaciji organskih komponenata u neorganske proizvode i koristi se za procenu stepena zagađenja vode organskim materijama, a biološka potrošnja kiseonika (BPK) je kiseonični ekvivalent sadržaja biorazgradive organske materije u otpadnoj vodi. BPK karakteriše biološku aktivnost i glavni je pokazatelj zagađenosti otpadnih voda [1,2].

Sve ovo doprinosi neophodnih primenen optimizaciji tehnoloških procesa prečišćavanja u cilju postizanja vrednosti parametara otpadne vode koji zadovoljavaju kriterijume propisane odgovarajućom zakonskom regulativom (na osnovu člana 93. stava 2. tačka 1. Zakona o vodama – Službeni glasnik RS broj 30/10 proistekla Uredba o Graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje). Osvajanje i implementacija takvih procesa doprinose smanjenju zagađenja kao i ekonomskom benefitu same Fabrike usled uvođenja kontrolisanih procesa prečišćavanja.

Tehnički problem se odnosi na rešavanje pitanja prečišćavanja otpadne vode osvajanjem optimalnog tehnološkog postupka prečišćavanja koji uključuju napredne oksidativna procesa radi uklanjanja i degradacije organskih zagađujućih materija,

koje predstavljaju veliki problem po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Na šemi 1. prikazani su primenjeni postupci za prečišćavanje otpadne vode. Da bi se prevazišla ograničenja, vode se tretiraju sa UZ, UV, O₃ i H₂O₂ ili sinergetski u najoptimalnijem obimu, kako bi se stekli benefiti u oblasti zaštiti životne sredine, kao i zdravlja ljudi.



Šema 1. Šema postupka primenjenih postupaka prečišćavanja otpadne vode

Stanje rešenosti problema u svetu

Optimizacijom procesa prečišćavanja otpadnih voda uspešno se rešava problem zagađenja vodotokova, odnosno recipijenata u koje se one ispuštaju. Jednom utvrđena tehnika može se primeniti na rešavanje različitih problema iz ove oblasti.

Tehnički problem koji se mora rešiti jeste uklanjanje zagađujućih materija iz otpadne vode pomoću procesa oksidacije. Neki od korišćenih procesa su opisani u daljem tekstu.

Dosadašnjim pregledom literature nađeno je da postoji određen broj primenjenih tehnologija kojima se vrši prečišćavanje otpadnih voda.

Ultrazvuk (UZ)

Primena ultrazvuka za prečišćavanje otpadnih voda tehnički je izvodljiva ali nije uvek ekonomski isplativa. Ultrazvučno zračenje je novi napredni oksidacioni proces koji je nastao kao odgovor na rastuću potrebu za smanjenjem koncentracija

kontaminanata u otpadnim vodama [3,4]. Osnova za današnju generaciju ultrazvuka uspostavljena je otkrićem piezoelektričnog efekta [5]. Prvo je identifikovan fenomen kavitacije [6]. Povezanost brzine hemijske reakcije i ultrazvučnog intenziteta je ranije zabeležen. Međutim, za većinu procesa povećanje brzine procesa ne nastavlja se sa većim intenzitetima zvuka [7, 8]. Od 1990. godine nekoliko studija se fokusiralo na upotrebu ultrazvuka za uklanjanje organskih zagađujućih supstanci iz vode [9-12].

Oksidacija ozonom (O₃)

Ozon je jako oksidaciono sredstvo koje može transformisati teško rastvorna organska jedinjenja u rastvorne oblike jedinjenja, ili čak do CO₂, H₂O. Karakteriše ga kratko rezidualno vreme i mala rastvorljivost u vodenom medijumu [13].

Ozon u kombinaciji sa UV zračenjem

Upotreba ultraljubičastog svetla u kombinaciji sa O₃ u vodenom medijumu može da poveća stvaranje HO[•] i njegovu koncentraciju, posledično povećavajući efikasnost degradacije. stvaranje H₂O₂ kao mogućeg sporednog proizvoda, koji će biti degradiran istim mehanizmom H₂O₂ / UV [14-16].

Vodonik peroksid (H₂O₂)

Vodonik peroksid je slaba kiselina sa relativno visokim oksidacionim potencijalom koji sam po sebi ne dovodi do stvaranja hidroksilnih radikala. Postepene stope reakcija čine proces neefikasnim kod oksidacije zapaljivih i vatrostalnih zagađujućih materija [14,15]. U prisustvu alkalnog medijuma H₂O₂ će reagovati sa OH, stoga je kisela sredina povoljnija kada se koristi process sa H₂O₂ u tretmanu otpadne vode.

Perokson (H₂O₂/O₃)

Glavni efekti u kombinovanju O₃ i H₂O₂ su povećanje efikasnosti oksidacije pretvaranjem O₃ u HO i poboljšanje rastvaranja O₃ u tečnoj fazi [16].

H. Martin Harmless i saradnici [17] su razvili postupak i uređaj za upotrebu kombinacije ultrazvuka i ozona za dekontaminaciju vode pod pritiskom. Proces uključuje ispumpavanje vode, kao što je potok, reka, jezero ili slično. Voda se najpre tretira sa ozonom, napreže i filtrira, a zatim prebacuje u kontejner za tretiranje, gde je pod pritiskom radi tretmana ozonom i ultrazvukom. Tretirana voda se zatim

odvodi u rezervoar za skladištenje radi dalje upotrebe. Neprekidni uzastopni prenos vode sa izvora, preko posude za prečišćavanje i u rezervoar za skladištenje vrši se automatski elektronskim sensorima, ventilima i pumpama koji su napravljeni da komuniciraju sa centralnom upravljačkom jedinicom procesora. Jedan cilj ovog pronalaska je obezbediti poboljšani sistem za prečišćavanje vode.

Al-Hashimi i saradnici [18] su radili na proceni sinergetskog efekta kombinovanog ultrazvuka i ozonskog tretmana na biološku dezinfekciju vode u širokoj primeni korišćenjem brojnih ploča i protočne citometrije. Bakterije *Escherichia coli B* u fiziološkoj suspenziji su tretirane pomoću kombinovanog ultrazvučnog i ozonskog sistema. Tretman vode pomoću ozona (1 mg / L) rezultiralo je značajnim smanjenjem (93 %) broja živih ćelija, dok je samo ultrazvuk pokazao neznatno smanjenje (24 %). Međutim, kombinacija ozona i ultrazvuka pokazala je sinergistički efekat i povećala inaktivaciju na 99 % za duplo kraće vreme.

Razgradnja sulfametoksazola (SMKS) je ispitivana korišćenjem procesa oksidacije kombinacijom ozona i ultrazvuka. Wan-Qian Guo i saradnici [19] proučavali su uticajni faktora koncentracije ozona, pH, početna koncentracija SMKS i snage ultrazvuka. Dokazano je da ultrazvuk doprinosi pojačavanju degradacije SMKS.

Strukturna i morfološka karakterizacija uzoraka vode nakon tretmana unapređenim oksidativnim procesima

Radi određivanja sastava tretiranih voda, nakon hemijske precipitacije, i strukture prisutnih jedinjenja u njima korišćeni su sledeći uređaji:

1. FTIR spektrofotometar (Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10),
2. NMR spektrofotometar (Bruker Avance III),
3. Gasni hromatograf (7890A GC System Agilent Technologies).



Slika 1. Uređaji korišćeni za strukturu i morfološku analizu uzoraka vode (ATR-FTIR, NMR i GC)

Opis tehničkog rešenja

Cilj ovog istraživanja bila je optimizacija procesa prečišćavanja otpadnih voda iz Fabrike streljačke municije, Uzići, uvođenjem unapređenih procesa oksidacije radi uklanjanja teško rastvornih organskih polutanata, kao i teških metala.

Fizičko-hemijski parametri ulazne vode su dati u tabeli 1:

Tabela 1. Date karakteristike ulazne vode

Redni broj	Parametar	Rezultat	Metoda
1.	HPK, mg/l	2800	EPA 410.4:1993
2.	NH ₃ - N, mgN/l	5,3	SRPS ISO 7150-1:1992
3.	NO ₃ ⁻ - N, mgN/l	0,70	ISO 10304-1:2007
4.	Fluoridi, mg/l	0,58	ISO 10304-1:2007
5.	Fosfor, mg/l	<0,01	EPA 365.3:1978
6.	Ugljovodonici, mg/l	77	EPA 1664:2010
7.	Aluminijum, mg/l	0,11	SRPS EN ISO 11885:2011
8.	Olovo, mg/l	<0,1	SRPS EN ISO 11885:2011
9.	Kadmijum, mg/l	<0,05	SRPS EN ISO 11885:2011
10.	Gvožđe, mg/l	1,20	SRPS EN ISO 11885:2011
11.	Hrom, mg/l	<0,2	SRPS EN ISO 11885:2011
12.	Bakar, mg/l	48	SRPS EN ISO 11885:2011
13.	Nikl, mg/l	0,02	SRPS EN ISO 11885:2011
14.	Cink, mg/l	35	SRPS EN ISO 11885:2011
15.	Cijanidi, mg/l	<0,01	SM 4500 C N

Prva faza svih eksperimenata vršena je na isti način. Odmerena je određena zapremina uzorka vode (500 ml) čija je početna pH vrednost bila 2,71. Nakon toga dodata je određena količina sredstva za koagulaciju:

- 0,5-2 % aluminijum(III)-sulfat,
- 0.5-2 % gvožđe(III)-hlorid,
- 0.5-2 % polialuminijum-hloridi, i
- njihovih kombinacija 1 tež.%/1 tež.%.

Određivanjem fizičko-hemijskih parametara dobijene prečišćene vode nisu se dobile zadovoljavajuće vrednosti - HPK>1000.

Na osnovu dobijenih rezultata bilo je neophodno razvit tehnologiju uklanjanja zaostalih polutanata. Tretman vode u fazi I se nije pokazao dovoljno efikasnim tako da je bilo potrebno pristupiti drugoj fazi prečišćavanja.

Voda je dalje tretirana sa CaO do povećanja pH vrednosti do 12, u cilju uklanjanja teških metala, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici i proveravanje pH vrednosti. Potom se uzorak ostavi 2 h, dok se nastali kompleksi metala ne istalože. Dekantovanjem se preostala voda odvaja od nastalog taloga, i ona se dalje tretira fosfornom kiselinom kako bi se postigla vrednost pH = 7. Uzorak se potom ostavi 2 h kako bi se zaostali teški metali istaložili. Talog se odvoji i bistra voda tretira se na 2 načina:

1. ostavljanjem na pH vrednosti 7 i primena oksidacije.
2. snižavanjem pH vrednosti na 3 dodatkom fosforne kiseline, nakon čega sledi oksidacija.

Zaostale organske materije dalje su tretirane procesima oksidacije korišćenjem vodonik-peroksida, kalijum permanganata, kalijum permanganata u kombinaciji sa kalcijumhloridom ili aluminijum-sulfatom ili kalcijum oksidom, kao i korišćenjem ozona i ozona u kombinaciji sa ultrazvukom. Za ozonizaciju i ozonizaciju u kombinaciji sa ultrazvukom uzorkovanje je vršeno na 15, 30, 45, 60, 90, 120 i 180 minuta u cilju određivanja HPK vrednosti.

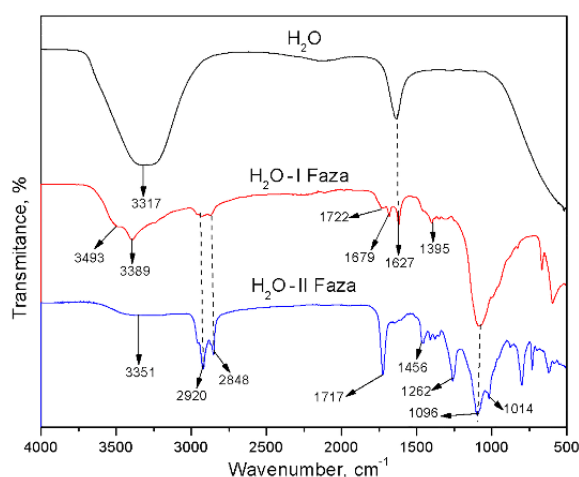
Sastav zaostalih materija je određen na osnovu rezultata gasne hromatografije i rezultata dobijenih na osnovu snimljenih NMR (nuklearna magnetna rezonanca) spektara.

Bistra voda nakon dekantovanja sadržala je sledeće organske materije:

- (2-metoksimetiletoksi)propanol - CAS: 34590-94-8,
- 1,2,3-propan-3-karboksilna kiselina - CAS: 85117-66-4,
- 2-aminoetanol - CAS: 141-43-5,
- 2-hidroksietilamonijum oktanoat - CAS: 22919-56-8,

- Butilcelosolv (2-butoksietanol) - CAS: 111-76-2,
- Etoksilat alkohol (etoksilovani C₉ – C₁₁ alkohol) - CAS: 68439-46-3.

Prisustvo limunske kiseline je potvrđeno na osnovu rezultata NMR spektroskopije: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.73 (s, 1H, C₆-OH), 9.57 (s, 1H, C₁-OH), 9.52 (s, 1H, C₅-OH), 3.26 (m, 1H, C₃-H), 2.76 – 2.63 (m, 4H, C₂-H i C₄-H). Etoksilirani alkohol i 2-hidroksi-etilamonijum oktanoat su potvrđeni na osnovu FTIR i NMR spektroskopije, a 2-aminoetanol, (2-metoksimetiletoksi)-propanol i 2-butoksietanol su dokazani primenom gasne hromatografije. Kvalitativni sadržaj zagađujućih materija u Fazi I i Fazi II određen je FTIR analizom. Primećeno je prisustvo sledećih grupa: OH grupe na 3493 cm⁻¹, vibracije istežanja amino grupe (NH₂) na 3389 cm⁻¹, valencione vibracije istežanja (stretching) metilenske grupe asimetrične na 2920 cm⁻¹ i simetrične na 2848 cm⁻¹, istežanje grupe C=O na 1722 i 1717 cm⁻¹, vibracionih traka na 1679 i 1627 cm⁻¹ i fragmenta C=O grupe u ravni (seckanje) na 1395 cm⁻¹, asimetričnim deformacionim vibracijama metil grupe na 1456 cm⁻¹, simetrične deformacione vibracije C-O-C grupe na 1262 cm⁻¹ i deformacione valencione vibracije C-O grupe van ravni klackanje (wagging) i uvrtnjanje (twisting) na 1096 i 1014 cm⁻¹ (Slika 2).



Slika 2. FTIR spektar industrijske otpadne vode pre i posle prečišćavanja

Eksperiment 1.

U 50 ml uzorka vode pH = 7 (prethodno pripremljene u fazi I) dodat je H₂O₂ (m = 0,319 g). Uzorak je mešan 30 min. Nakon toga uzorak je stavljen da se zagreva 2 h, nakon čega je određena HPK vrednost.

Eksperiment 2.

U 50 ml uzorka vode pH = 7 (prethodno pripremljene u fazi I) dodat je KMnO_4 ($m = 0,222$ g). Uzorak se mešao ceo dan. Narednog dana je uzorak proceden. Pošto nije proreagovao sa KMnO_4 , uzorak je titrisan sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dok nije došlo do obezbojenja i nastanka smeđeg taloga. Uzorak je zagrevan 2 h i nakon toga je određena HPK vrednost.

Eksperiment 3.

U 50 ml uzorka vode pH = 7 (prethodno pripremljene u fazi I) dodat je H_2O_2 ($m = 0,0477$ g). Uzorak se mešao tokom 2 h i nakon toga je određena HPK vrednost.

Eksperiment 4.

U 50 ml uzorka vode pH = 7 (prethodno pripremljene u fazi I) dodat je KMnO_4 ($m = 0,04$ g). Uzorak se mešao 12 h. Izmerena vrednost pH = 6. Dodat je NaHCO_3 do pH = 7,7 i nakon toga je uzorak podeljen na dva dela.

U jedan deo je dodat CaCl_2 .

U drugi deo je dodat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Eksperiment 5.

Uzorak vode koji nije prošao tretman u fazi I ima vrednost pH = 2,71. Uzorku se doda određena količina NaOH do postizanja vrednosti pH = 5,5-6. Dekantovanjem se preostala voda odvaja od nastalog taloga, i ona se dalje tretira sa aluminijum sulfatom do postizanja vrednosti pH = 3,6. Uzorak je podeljen na dva dela i oba dela su različito tretirana.

Prvi deo je tretiran sa CaO do postizanja neutralne sredine. Potom se uzorak tretira sa KMnO_4 (0,2 g na 50 ml). Uzorak se meša 12 h, nakon čega se procedi.

Drugi deo je tretiran direktno sa KMnO_4 (0,2 g na 50 ml), uzorak se meša 12 h, procedi se i potom se neutrališe sa CaO .

Eksperiment 6.

Uzorak vode koji nije prošao tretman u fazi I ima vrednost pH = 2,71. Uzorku se doda određena količina KMnO_4 (0,024 g na 30 ml). Uzorak se meša 12 h, nakon čega se procedi i potom se se neutrališe sa kalcijum oksidom do vrednosti pH = 8,6.

Uzorku se potom doda CaCl_2 (CaCl_2 : $\text{KMnO}_4 = 1:2$), meša se 30 min.

Eksperiment 7.

Uzorak vode koji ima vrednost $\text{pH} = 7$ (prethodno pripremljene u fazi I) je tretiran sa O_3 tokom 3 h, nakon čega je određena HPK vrednost.

Eksperiment 8.

Uzorak vode koji ima vrednost $\text{pH} = 7$ (prethodno pripremljene u fazi I) je tretiran sa kombinacijom O_3 i UZ tokom 3 h, i nakon toga je određena HPK vrednost.

Eksperiment 9.

Uzorak vode koji ima vrednost $\text{pH} = 3$ (prethodno pripremljene u fazi I) je tretiran sa O_3 tokom 3h, nakon čega je određena HPK vrednost.

Eksperiment 10.

Uzorak vode koji ima vrednost $\text{pH} = 3$ (prethodno pripremljene u fazi I) je tretiran sa kombinacijom O_3 i UZ tokom 3 h, nakon čega je određena HPK vrednost.





Slika 3. Aparatura korišćena za eksperimentalni rad (ozonizator - GENERATION SILVEROZON SILOZON i ultrazvučno kupatilo - BANDELIN SONOREX)

Metode karakterizacije uzoraka otpadne vode nakon tretmana unapređenim oksidativnim procesim

Određivanje HPK vrednosti

Uzorci otpadne vode nakon tretmana su podvrgavani spektrofotometrijskim testovima, sa ciljem određivanja HPK vrednosti. Uređaji koju su korišćeni su:

1. Spektofotometar Lovibond MD 600, Tintometer GmbH,
2. Aparatura za zagrevanje uzoraka Lovibond RD 125, Tintometer GmbH.



Slika 4. Aparatura za pripremu uzorka i spektrofotometar korišćeni za određivanje HPK vrednosti uzoraka tretirane otpadne vode

Dobijene HPK vrednosti za date eksperimente prikazane su u tabelama 2-4:

Tabela 2. Dobijene HPK vrednosti za tretiranu vodu u fazi I

Faza I	HPK, mg O₂/l
pH = 9	893
pH = 12	867
pH = 7	800

Tabela 3. Dobijene HPK vrednosti za tretiranu vodu u fazi II za eksperimente 1-6

Eksperimenti	pH	HPK, mg O₂/l
<i>Eksperiment 1</i>	7	>1500
<i>Eksperiment 2</i>	7	1133
<i>Eksperiment 3</i>	7	>1500
<i>Eksperiment 4</i>	I	1324
	II	1382
<i>Eksperiment 5</i>	I	858
	II	810
<i>Eksperiment 6</i>	8,6	1081

Tabela 4. Dobijene HPK vrednosti za tretiranu vodu u fazi II za eksperimente 7-10

Otpadna voda	pH	HPK, mg O ₂ /l							
		t, min							
		0	15	30	45	60	90	120	180
<i>Eksperiment 7</i>	pH = 7	980	900	821	790	716	710	708	702
<i>Eksperiment 8</i>		979	852	747	700	689	672	650	630
<i>Eksperiment 9</i>	pH = 3	921	760	776	757	691	650	570	577
<i>Eksperiment 10</i>		787	640	522	544	588	545	375	365

Na osnovu dobijenih rezultata eksperimentalnih probi, kao najbolja metoda za uklanjanje organskog i neorganskog zagađenja pokazao se eksperiment 10. Time je pokazano da se najbolji rezultati dobijaju na pH = 3 primenom O₃ i UZ. HPK vrednost uzoraka koji su tretirani sa ozonom i ultrazvukom je znatno opala u odnosu na vrednost uzoraka koji su tretirani samo ozonom, što ukazuje na to da je ultrazvuk znatno doprineo smanjenju HPK vrednosti. Ukupni rezultati ukazuju da vrednost HPK opada sa vremenom i zavisi od pH. Primena UV nije doprinela smanjenju HPK vrednosti zbog malog efekta UV zračenja na organske molekule u uzorcima vode.

Određivanje BPK vrednosti

Što se tiče BPK vrednosti, ona je određivana prema standardnoj metodi EN 1899.2:1998. Izmerena je početna vrednost BPK koja je iznosila 100 mg/l, dok je nakon tretmana BPK bila u intervalu 90-100 mg/l. Vrednost BPK se nakon tretmana nije znatno promenila a uzrok tome su najverovatnije prisutni metali koji loše utiču na mikroorganizme. Prisustvo teških metala onemogućuje mikroorganizmima da obave svoje funkciju.

Određivanje koncentracije teških metala

Koncentracije teških metala su određivane prema metodi SRPS EN ISO 11885:2011 (cink, olovo, bakar, hrom, aluminijum). U Tabeli 5. prikazane su koncentracije teških metala u vodi posle prečišćavanja i maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK). Rezultati iz tabele 5. ukazuju da se nakon tretmana sa CaO a kasnije i dodatkom fosforne kiseline koncentracija teških metala smanjila i dobijene vrednosti su u skladu sa zakonskim regulativama i normama vezanim za zaštitu

životne sredine i otpadnih voda. Metali prisutni u vodi dodatkom kalcijum oksidom i kasnije fosforne kiseline grade kompleksna jedinjenja hidroksida i fosfata. Ova jedinjenja su nerastvorna u vodi i odvajaju se taloženjem.

Tabela 5. Koncentracije teskih metala u vodi pre i posle prečišćavanja i maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK) [20]

Metal	Koncentracija nakon tretmana, mg/l	MDK*, mg/l
Olovo	<0,02	0,2
Gvožđe	0,50	200
Hrom	<0,01	1,0
Bakar	0,20	2,0
Cink	<0,05	2,0
Aluminijum	<0,10	3,0**

* Granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih materija za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju (Tabela 1.) ** Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz objekata i postrojenja za preradu i finu obradu metala (Tabela 7.1.)

Komercijalizacija tehničkog rešenja

Predloženi postupak prečišćavanja otpadnih voda korišćenjem unapređenih oksidativnih procesa pokazao se svrsishodan.

Sema kao predlog tehnologije

Apstrakt

Usled razvoja industrije i rastom populacije tokom poslednjih godina javljaju se problemi u vezi sa otpadnim vodama iz proizvodnje koje je neophodno rešavati na ekološki i ekonomičan način. Sve otpadne vode iz postrojenja bez obzira kako su nastale sadrže štetne materije koje mogu da imaju i određen stepen toksičnih primesa, moraju se prečistiti ako njihov kvalitet ne odgovara zakonskim okvirima. Svrha tretmana otpadnih voda je uklanjanje štetnih materija čime se postiže smanjenje stepena njene zagađenosti, a istovremeno se ostvaruje i određen ekonomski i ekološki efekat. Ovo tehničko rešenje predstavlja optimizaciju procesa prečišćavanje otpadnih voda Fabrike streljačke municije u Uzićima. Otpadna voda je prečišćavana postupkom taloženja uz upotrebu kalcijum-oksida u cilju uklanjanja

koloidnih materija i teških metala. Većina zagađujućih materija su organskog porekla i njihovo ukljanjanje vršeno je primenom naprednih oksidacionih procesa korišćenjem ozona i ozona u kombinaciji sa ultrazvukom u cilju postizanja kvaliteta vode koji odgovara zakonskoj regulativi. Unapređeni procesi oksidacije predstavljaju najefikasnije metode za uklanjanje i degradaciju teško rastvornih zagađujućih materija iz otpadnih voda. Proces prečišćavanja je optimizovan u odnosu na tehnološki postupak, koncentraciju, vreme tretmana i količinu primenjenog oksidacionog sredstva. Stepem zagađenosti vode organskim jedinjenjima je određivati na osnovu merenja HPK, BPK i koncentracije teških metala (olovo, gvožđe, hrom, bakar, cink, aluminijum).

Literatura

- [1] APHA - AWWA – WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington (1998)
- [2] Schwedt, G.: The Essential Guide to Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, ISBN-13: 978-0471974123, New York (2004)
- [3] Wu C, Liu X, Wei D, Fan JL (2001). Photosonochemical degradation of phenol in water. *Wat Res*, 35: 3927-33.
- [4] Nikolopoulos AN, Papayannakos ON (2005). Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effects. *Ultrason Sonochem*, 13: 92-7.
- [5] Gelate P, Hodnett M, Zeqiri B (2000). Supporting infrastructure and early measurements. National Physical Laboratory Report. Teddington. Middlesex, UK, pp.: 2-11.
- [6] Thornycroft J, Sidney B (1895). Torpedo boat destroyers. *Proc Inst Civil Engineers*, 122:51.
- [7] Neppiras EA (1980). Acoustic cavitation. *Phys Rep*, 61:159-251.
- [8] Scherba G, Weigel RM, O'Brien WD (1991). Quantitative assessment of the germicidal efficacy of ultrasonic energy. *App Environ Microbiol*, 57: 2079-84.
- [9] Petrier C (1992). Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. *J Am Chem Soc*, 114: 3148-50.

- [10] Kruus P, Burk RC, Otson MH R (1997). Sonication of aqueous solutions of chlorobenzene. *Ultrason \ Sonochem*, 4: 229-33.
- [11] Petrier CH, Francony A (1997). Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrason Sonochem*, 4: 295-300.
- [12] Entezari MH, Petrier C, Devidal P (2003). Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor. *Ultrason Sonochem*, 10: 103-108.
- [13] D. Shahidi, R. Roy, A. Azzouz, Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 277–292, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.042>
- [14] M. Litter, Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, in: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.), *Environ. Photochem. Part II*, Springer, Berlin Heidelberg, 2005, pp. 325–366. <http://dx.doi.org/10.1007/b89482>.
- [15] A.L.N. Mota, L.F. Albuquerque, L.T.C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, A. Machulek Jr., C.A.O. Nascimento, Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review, *Braz. J. Pet. Gas.* 2 (2009) 122–142, <http://www.portalabpg.org.br/bjpg/index.php/bjpg/article/view/57>.
- [16] A.S. Ameta R, Kumar A, P.B. Punjabi, Advanced oxidation Processes: Basics and Principles, in: F.S. Rao DG, R. Senthilkumar, J. Anthony Byrne (Eds.), *Wastewater Treat. Adv. Process. Technol.*, 2013th ed., CRC Press and IWA publishing, USA, 2013, pp. 61–107. <http://dx.doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- [17] H. Martin Harmless, Robert L. Plummer, Method for purifying water with ozone and ultrasonic energy, US7384563B2
- [18] Al-Hashimi AM, Mason TJ, Joyce EM, Combined Effect of Ultrasound and Ozone on Bacteria in Water, *Environ Sci Technol.* 2015 Oct 6;49(19):11697-702. doi: 10.1021/es5045437
- [19] Wan-Qian Guo, Renli Yin, Xian-Jiao Zhou, Hai-Ou Cao, Ultrasonic-assisted ozone oxidation process for sulfamethoxazole removal: impact factors and

degradation process, Desalination and water treatment 57(44):1-8 · November 2015, DOI: 10.1080/19443994.2015.1115373

[20] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016.

Lista ranije prihvaćenih tehničkih rešenja

Lista ranije prihvaćenih tehničkih rešenja za svakog autora u periodu od 1993. do 2019. godine:

1. Radmila Jančić Heinemann, Marija Vuksanović, Nataša Tomić, Miloš Petrović, Pavle Spasojević, Marina Radišić, Vesna Radojević, Dejan Trifunović, **Aleksandar Marinković**, **„Kompozitni materijali na bazi PMMA modifikovan dimetil itakonomatom sa poboljšanom žilavosti i smanjenom količinom zaostalog monomera“**. Projekat ev.br. TR34011, „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“ finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, 2018, korisnik Interhem company doo, Beograd, Srbija.
2. **Aleksandar Marinković**, Nataša Tomić, Marija Vuksanović, Maja Đolić, Zlate Veličković, Milutin Milosavljević, **„Optimizacija tehnološkog postupka dobijanja stabilne disperzije kalcijum karbonata za potrebe papirne industrije“**. Tehničko rešenje predstavlja rezultat realizacije projekta „Definisanje novog Tehnološkog postupka sinteze Bakar(II)-hidroksida u industrijskim uslovima za potrebe HI Župa Kruševac“ finansiranog od strane Fonda za Inovacionu delatnost RS br 427 (18.04.2018.) i Župa doo br. 341/1 (19.04.2018.). Korisnik je „Župa“ DOO, Kruševac, Srbija. Izvršilac Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Rukovodilac projekta prof. dr Aleksandar Marinković.
3. M. Milosavljević, **A. D. Marinković**, J. Rusmirović, I. Popović, P. Dašić, S.Petrović, **„Novi postupak formulacije sredstava za impregnaciju drveta“**, Odluka br 546/3-5 od 3.05.2015 godine (Fakultet tehničkih nauka,

- Univerzitet u Prištini). Inovacioni projekat, "Nove tehnologije proizvodnje zaštitnih sredstava za drvo", Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, registrovani realizator Bin Commerce, (ev.br. 451-03-2372/2012-14/69 - učesnik. Period trajanja 01.06.2012. do 31.05.2013. godine, saradnik.
4. M. Milosavljević, **A. D. Marinković**, I. Popović, M. Milosavljević, J. Markovski, S. Petrović, „**Novi tehnološki postupak prerade industrijskog otpada koji sadrži otpadne ksantogenate**”, odluka broj 546/3-7 od 13.05.2015 godine (Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini). Inovacioni projekat, "Razvoj novih tehnologija proizvodnje tionkarbamatnih kolektora", Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, registrovani realizator Interhem Company i HI Župa a.d. Kruševac, (ev.br. 391-00-00027/2009-02/130)- učesnik. Period trajanja 1.04.2010. do 31.03.2011. godine, saradnik.
 5. **A. D. Marinković**, M. Milosavljević, A. Živković, J. Rusmirović, S. Krstić, S. Petrović, „**Tehnološki postupak dobijanja tionkarbamata (selektivni flotoreagensi) aminolizom natrijum-izobutilksantogen acetata**”, Odluka br. 35/370 od 23.09.2015. godina (TMF). Inovacioni projekat, "Razvoj novih tehnologija proizvodnje tionkarbamatnih kolektora", Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, registrovani realizator Interhem Company i HI Župa a.d. Kruševac, (ev.br. 391-00-00027/2009-02/130)- učesnik. Period trajanja 1.04.2010. do 31.03.2011. godine, saradnik.
 6. **A. D. Marinković**, M. Milosavljević, I. Popović, J. Rusmirović, E. Džunuzović, S. Petrović, „**Novi tehnološki postupak sinteze cink-diamil ditiokarbamata (aditiv za tečna maziva)**”, Odluka br. 35/371 od 23.09.2015. godine (TMF). Inovacioni projekat, "Razvoj novih tehnologija proizvodnje tionkarbamatnih kolektora", Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, registrovani realizator Interhem Company i HI Župa a.d. Kruševac, (ev.br. 391-00-00027/2009-02/130)- učesnik. Period trajanja 1.04.2010. do 31.03.2011. godine, saradnik.
 7. **A. D. Marinković**, M. Rančić, J. Rusmirović, A. Živković, J. Markovski, S. Petrović, „**Postupak za proizvodnju nezasićenih poliestarskih smola iz polietilentereftalata (PET-a) i kompozitnih materijala za primenu u građevinarstvu i industriji**”, Odluka br. 35/372 od 23.09.2015. godine (TMF). Inovacioni projekat, "Nove tehnologije proizvodnje poliestarskih smola

- baziranih na poliolima dobijenim iz otpadnog polietilentereftalata (PET-a)", Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, registrovani realizator Interhem Company, ev.br. 451-03-2372/2012-14/67. (ev.br. 451-03-00605/2012-16/113). Period trajanja 01.06.2012. do 31.05.2013. godine, saradnik.
8. Nataša Tomić, Marija Vuksanović, Bojana Balanč, **Aleksandar Marinković**, Radmila Jančić Heinemann, Vesna Radojević, **„Proizvodnja polimernih materijala sa poboljšanim svojstvima uv i temperaturne stabilnosti, adhezije i otpornosti na habanje za potrebe inteligentnih sistema pešačkih prelaza”**, rezultat realizacije projekta ev.br. 284, “Proizvodnja pametnih sistema pešačkih prelaza sa poboljšanim fizičkim i mehaničkim svojstvima“, finansiranog od strane Inovacionog fonda Republike Srbije, 2019, korisnik Dotas doo, Beograd, Srbija.
 9. **Dragan Povrenović**, **„Industrijski sušionik sa fontansko-fluidizovanim slojem za sušenje preparata za zaštitu bilja“**, ZORKA Šabac, 1997.
 10. **Dragan Povrenović**, **„Dobijanje visokokvalitetnog proteinskog praha iz životinjske krvne plazme u sušioniku sa fontansko-fluidizovanim slojem“**, IHTM-BIM SLAVIJA-Savezno ministarstvo za nauku, tehnologiju i razvoj, KPR-287/93, 1993
 11. **Dragan Povrenović**, **„Tehnologija sušenja bakarnih preparata za zaštitu bilja“**, IHTM, IHTM-ZORKA Zaštita bilja, 1997
 12. Stojković, I.J., A. Veličković, J. Avramović, M. Kostić, O. Stamenković, I. Banković-Ilić, **D. Povrenović**, V. Veljković, **„Tehnološki postupak dobijanja metilestara masnih kiselina iz otpadne svinjske masti“**, ev. br. 04-4/121-XIII od 23.11.2015 (2015).